

ORGANIC CONDUCTIVE MATERIAL AND CONDUCTIVE VARNISH

Publication number: WO03071559 (A1)

Also published as:

Publication date: 2003-08-28

Inventor(s): YOSHIMOTO TAKUJI [JP]; FUKURO HIROYOSHI [JP]; FURUSHO HITOSHI [JP]; YANAGIMOTO AKIRA [JP] +

EP1477993 (A1)
EP1477993 (A4)
US2005082514 (A1)
US7455792 (B2)
CN1639805 (A)

Applicant(s): NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]; YOSHIMOTO TAKUJI [JP]; FUKURO HIROYOSHI [JP]; FURUSHO HITOSHI [JP]; YANAGIMOTO AKIRA [JP] +

Classification:

- international: C08G73/02; C09D179/02; C09D5/24; H01B1/12; C08G73/00; C09D179/00; C09D5/24; H01B1/12; (IPC1-7): C08G73/02; C08L79/00; C09D179/02; C09D5/24; C09D7/12; H01B1/12; H01B1/20; H05B33/14; H05B33/28; H05B33/28
- European: C08G73/02N1; C09D179/02; C09D5/24; H01B1/12F; H01B1/12H6

more >>

Cited documents:

JP11506497 (A)
JP11504982 (A)
JP11195491 (A)
JP2001160493 (A)
JP11322923 (A)

Application number: WO2003JP01796 20030219

Priority number(s): JP20020043144 20020220

Abstract of WO 03071559 (A1)

An organic conductive material comprising a salt formed by an oligoaniline derivative of the formula (1), after reduction of a quinoidine being an oxide produced in synthesis thereof with a reducing agent, and an electron accepting dopant. Also there is provided a varnish comprising the organic conductive material in a proportion of 1 to 80 wt.%. (1) wherein each of R¹, R² and R³ independently represents a hydrogen atom, an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, an organoxy group or an acyl group; each of A and B independently represents a divalent group of the formula (2) or (3); each of R⁴ to R¹¹ independently represents a hydrogen atom, a hydroxyl group, an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, an organoxy group, an acyl group or a sulfo group; and m and n are each independently a positive number and satisfy the relationship m + n <= 20. (2) (3)



(2)



(3)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年8月28日 (28.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/071559 A1(51) 国際特許分類: **H01B 1/12**,
1/20, C08G 73/02, C08L 79/00, C09D 5/24, 7/12, 179/02,
H05B 33/14, 33/26, 33/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01796

(22) 国際出願日: 2003年2月19日 (19.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-43144 2002年2月20日 (20.02.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉本 卓司 (YOSHIMOTO, Takuji) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP); 後 裕善 (FUKURO, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究

所内 Chiba (JP). 古性 均 (FURUSHO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 柳本 聡 (YANAGIMOTO, Akira) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目1番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

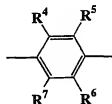
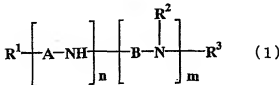
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

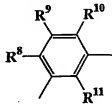
[続葉有]

(54) Title: ORGANIC CONDUCTIVE MATERIAL AND CONDUCTIVE VARNISH

(54) 発明の名称: 有機導電性材料及び導電性ワニス



(2)



(3)

(57) Abstract: An organic conductive material comprising a salt formed by an oligoaniline derivative of the formula (1), after reduction of a quinoxaline being an oxide produced in synthesis thereof with a reducing agent, and an electron accepting dopant. Also there is provided a varnish comprising the organic conductive material in a proportion of 1 to 80 wt.%. (1) wherein each of R¹, R² and R³ independently represents a hydrogen atom, an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, an organoxy group or an acyl group; each of A

and B independently represents a divalent group of the formula (2) or (3); each of R⁴ to R¹¹ independently represents a hydrogen atom, a hydroxyl group, an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, an organoxy group, an acyl group or a sulfo group; and m and n are each independently a positive number and satisfy the relationship m + n ≤ 20. (2) (3)

[続葉有]



添付公開書類:

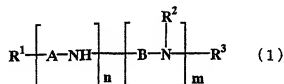
— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

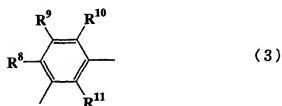
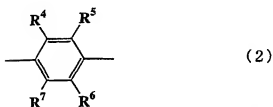
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体で合成時に生成される酸化体であるキノイミンを還元剤で還元し、電子受容性ドーパントとで塩を形成してなる有機導電性材料及び該有機導電性材料を1~80重量%含有するワニス。



(R^1 、 R^2 及び R^3 は独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基を示し、A及びBは独立して式(2)又は(3)で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基である。m及びnは独立に1以上の正数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)



明 細 書

有機導電性材料及び導電性ワニス

技術分野

- 5 本発明は、有機溶剤もしくは水に高濃度で溶解しうる π 共役系有機物であるオリゴアニリン誘導体と酸とから塩を形成してなる有機導電性材料及び導電性ワニスに関する。有機導電性材料を溶解又は分散させた溶液は、ディップコート、スピンコートなどの方法で塗布が可能な導電性ワニスとして用いることができる。
- 10 得られた本発明の有機導電性材料を含有する導電性ワニスは、有機エレクトロルミネッセンス（以下、ELと略す）素子の電荷注入補助層や、キャパシタの誘電体上への有機電極及びキャパシタ電極剤など、薄膜から厚膜の有機導電層形成に有用である。

背景技術

- 15 有機EL素子、特に低分子系有機EL（以下、OLEDと略す）素子は、近年、イーストマンコダック社から電極間に電荷輸送層と発光層を蒸着法で形成した素子が提案され、低駆動電圧での高輝度が実現されるに至った（Appl. Phys. Lett. 51（1987）913, USP4, 356, 429号）。その後、研究は更に活発化し、キャリア輸送と発光機能を分離した3層型素子などが
- 20 検討され、OLED素子は実用段階へ入った（Jpn. J. Appl. Phys. 27（1988）L269, L713）。また、ケンブリッジ大によって高分子発光材料を用いたEL（以下、PLEDと略す）素子が見出され（Nature, 347（1990）, p. 539）、更に導電性有機材料を電極上に形成することでその特性が飛躍的に向上することが解ってきた（Appl. Phys. Lett. 64（1994）, p. 1245）。近年においては、従来のOLED素子に引けを取らないレベルにまで特性は向上している。
- 25

コンデンサー関連技術では、従来、酸化マンガが誘電体層と電極間に用いられてきたが、その接触抵抗の問題から徐々に導電性高分子薄膜を電解重合で形成させる方法が用いられてきた。

しかし、これら電子デバイスに用いられる導電性高分子は、その薄膜が平滑であることや、細部に十分に浸透することなどが要求されることから、溶剤への十分な溶解性が必要とされた。

本出願人は、低分子オリゴアニリン系材料を用いた有機溶液系の電荷輸送性ワニスを見出し、これを使用して得られる正孔注入層を挿入することによって、優れたEL素子特性を示すことを見出した（特開2002-151272号公報参照）。

しかし、アニリン誘導体は、その酸化状態であるキノイミン構造が存在することで溶剤への溶解性を著しく損ねるが、一方でその導電性はキノイミン構造に依存するという相反する特性を有している。例えば、化学酸化重合で重合されるポリアニリンは、キノイミン構造を有するためその溶解性は著しく低い。そこで、これをヒドラジンで還元し、溶解性を向上させる方法が用いられているが、これもドーピングによる塩形成をさせると、その溶解性は低下するなど、これら問題は未だ充分に解決されていない。

15 発明の開示

従って、本発明の目的は、有機溶剤、水に高濃度で溶解可能な有機導電性材料及び該導電性材料を含有する導電性ワニス並びにそれらを用いた有機EL素子を提供することにある。

20 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、アニリンオリゴマーの還元体を酸でドーブしたものが極めて高い濃度での溶解に効果的であることを見出した。例えば、オリゴアニリン誘導体の還元体に対して、一般式（4）

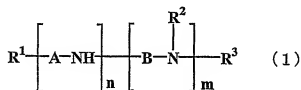


25 のスルホン酸誘導体をドーピングすることによって塩形成させた場合、有機溶剤であるN、N-ジメチルホルムアミドに対する溶解性が高く、この塩をN、N-

ジメチルホルムアミドに溶解させることにより得られた導電性ワニスは、70重量%まで固形分(塩)を添加しても安定である。なおこの場合、電気伝導度がこの状態では低いため、実際に使用する場合には、スピコートもしくはディップコートで薄膜化した後に、酸素存在下で十分に焼成することで酸化し、キノイミン構造を形成させ、その導電率を向上させることができる。

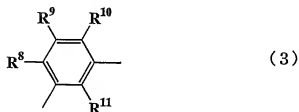
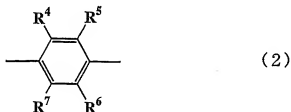
即ち、本発明は、上記知見に基づくもので、下記の有機導電性材料、導電性ワニス、導電性薄膜、有機EL素子を提供する。

〔1〕 一般式(1)



10

(式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基を示し、A及びBはそれぞれ独立して下記一般式(2)又は(3)



15

で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基である。 m 及び n はそれぞれ独立に1以上の正数で、 $m+n \leq 20$ を満足

する。)

で表されるオリゴアニリン誘導体で、合成時に生成される酸化体であるキノイミンを還元剤で還元し、電子受容性ドーバントとて塩を形成してなる有機導電性材料。

- 5 〔2〕 一般式(1)中の R^1 及び R^2 は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基である前記〔1〕記載の有機導電性材料。

〔3〕 一般式(1)中の R^3 は、水素原子又はアリール基である前記〔1〕又は前記〔2〕記載の有機導電性材料。

〔4〕 ドーバントとして、一般式(4)

10



(Dはベンゼン環、ナフタレン環、アトラセン環、フェナントレン環又は複素環を示す。)

で表されるスルホン酸誘導体を用いたことを特徴とする前記〔1〕ないし〔3〕

- 15 のいずれか一つに記載の有機導電性材料。

〔5〕 上記〔1〕ないし〔4〕のいずれか一つに記載の有機導電性材料を1～80重量%含有する導電性ワニス。

〔6〕 上記〔5〕に記載の導電性ワニスを使用して作製される導電性薄膜。

〔7〕 上記〔6〕に記載の導電性薄膜を含む有機EL素子。

20

図面の簡単な説明

図1は、実施例2で得た塗布面の焦点顕微鏡写真(倍率×20)である。

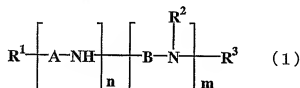
図2は、比較例2で得た塗布面の焦点顕微鏡写真(倍率×20)である。

図3は、実施例3で得たEL発光面の光学顕微鏡写真(倍率×50)で、明
25 るい箇所が発光面を示す。

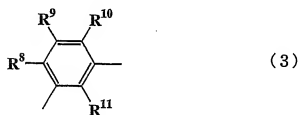
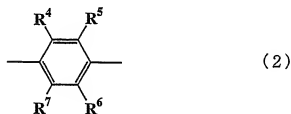
図4は、比較例4で得たEL発光面の光学顕微鏡写真(倍率×50)で、明
るい箇所が発光面を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機導電性材料において、オリゴアニリン誘導体は、下記一般式（１）で示されるものである。



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基を示し、A及びBはそれぞれ独立して下記一般式（２）又は（３）



で表される二価の基であり、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基である。 m 及び n はそれぞれ独立に１以上の正数で、 $m + n \leq 20$ を満足する。）

本発明における式（１）で表されるオリゴアニリン誘導体の合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、芳香族アミン類とフェノール類を脱水縮合反応により縮合反応させる方法、もしくは芳香族アミン類と芳香族アミン塩酸塩を熔融状態状態で反応させる方法などが一般的である。

本発明で用いるオリゴアニリン誘導体の置換基 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基である。

- この一価炭化水素基、オルガノオキシ基の炭素数は1～20のものが好ましく、
- 5 アシル基としては、炭素数2～20のものが好ましい。一価炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビスシクロヘキシル基等のビスシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-
- 10 2-プロペニル基、1又は2又は3-ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基などで置換されたものを例示することができる。
- 15 また、オルガノオキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基としては、上記例示したと同様のものが挙げられる。

- また、アシル基としては炭素数2～10のものの、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基等が挙げられる。
- 20 好ましくは、 R^1 及び R^2 として、水素原子、炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基、あるいはそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基の置換基を有していてもよい、フェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基又はフェニルシクロヘキシル基が挙げられ、特に好ましくはアルキル基又はアルコキシ基
- 25 であり、又は炭素数2～4のアシル基である。 R^3 としては、水素原子又はアリール基が好ましい。アリール基としては特にフェニル基が好ましい。

置換基 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基であり、非置換もしくは置換一価炭化水素基及びオルガノオキシ基としては炭素数1～20、

アシル基としては炭素数2～20であるものが好ましく、 R^1 で説明したものと同様のものを挙げることができる。

置換基 $R^4 \sim R^{11}$ として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、アシル基、スルホン酸基、水酸基、あるいはそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基の置換基を有していてもよい、フェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ピフェニル基、ピシクロヘキシル基又はフェニルシクロヘキシル基である。

より好ましくは、 $R^4 \sim R^{11}$ としては、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、アルコキシ基の炭素数が1～20でありアルキル基の炭素数が1～20のアルコキシアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数2～4のアシル基、ベンゾイル基、スルホン酸基、水酸基、それぞれ置換基（該置換基は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基である）を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ピフェニル基、ピシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基が挙げられる。特に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、アルコキシ基の炭素数が1～4でありアルキル基の炭素数が1～4のアルコキシアルキル基、ビニル基、2-プロペニル基、アセチル基、ベンゾイル基、スルホン酸基、水酸基、それぞれ置換基（該置換基は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基である）を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、ピフェニル基、ピシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基が挙げられる。

オリゴアニリン部の m 及び n の数は、それぞれ独立に1以上の正数である。また、その溶剤に対する溶解性を考慮した場合、 $m+n$ は20以下が望ましい。20重量%以上の高濃度溶液とする場合には10以下、特に5以下が望ましい。

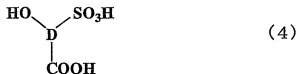
本発明においては、このようにして得ることができるオリゴアニリン誘導体中に、合成時に生成されて存在する酸化体であるキノイミンを還元剤で還元するのである。

即ち、得られたアニリンオリゴマーは、トルエン、エーテルで順次洗浄するなど、有機溶剤で洗浄した後、乾燥して、銀色結晶として得られるが、得られた結

晶はその溶解性を更に向上するために還元操作を行う。還元操作は特に限定されるものではないが、例えば銀色結晶に対し、ジオキサン等のこの結晶を溶解可能な相溶性有機溶剤、ヒドラジン等の還元剤を加え、反応系内を窒素等の不活性ガスで置換した後、加熱還流して結晶を溶解し、得られた溶液にトルエン等の上記
 5 結晶と非相溶性の有機溶剤を添加して沈殿を生じさせ、加熱還流した後、更にジオキサン等の相溶性有機溶剤を加え、加熱還流して沈殿を溶解し、濾過する等の方法が採用し得る。その後、濾液から析出した固体を再結晶して、本発明において使用するオリゴアニリン誘導体を白色結晶として得ることができる。

なお、上記還元操作において、還元剤としては、ヒドラジン等が挙げられ、そ
 10 の使用量は、精製すべきオリゴアニリン誘導体 100 重量部に対し 0.1～10 重量部、特に 0.5～2 重量部である。また、相溶性有機溶剤としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、非相溶性有機溶剤としては、
 15 トルエン、エーテル、キシレン、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。

以上述べたような製造方法によって得られる前記一般式 (1) で表される本発明のオリゴアニリン誘導体は、電子受容性ドーパントとて塩を形成させるものであるが、この場合、このドーパントとのドーピング (塩形成) に関しては、酸として
 20 一般式 (4)



(式中、Dはベンゼン環、ナフタレン環、アトラセン環、フェナントレン環又は複素環を示す。)

25 で表される分子間相互作用を起こし易いスルホン酸誘導体を用いることが望ましい。このようなドーパントとしては、例えばスルホサリチル酸誘導体などが挙げられる。ドーピング濃度としてはオリゴアニリン誘導体の分子量によって異なる

が、一般にはオリゴアニリン誘導体中の窒素原子1個に対して1個以下、より好ましくは0.2～1個のドーパントとなるように添加することが好ましい。

オリゴアニリン誘導体を含有するワニスを調製する際に用いられる溶媒としては、オリゴアニリン誘導体を溶解するものであれば特に限定されない。それら溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、
5 N, N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤や水を挙げることができる。これらは、単独でも混合して使用してもよい。

ドーパントの添加方法は、特に限定されるものでないが、例えば窒素等の不活性気流中でオリゴアニリン誘導体をDMF等の溶媒に加え、十分に溶解する一方、
10 オリゴアニリン誘導体に含まれる窒素原子に対して特定モル比率のドーパント分子をDMF等の溶媒に溶解し、これを上記オリゴアニリン溶液に徐々に添加することで容易にドーピングされたオリゴアニリン溶液を得ることができる。ドーピングの際に加熱することで更に確実にドーピングを進行させることもできる。

更に、単独ではオリゴアニリン誘導体を均一溶解し難い溶媒であっても、上記
15 オリゴアニリン誘導体を溶解する溶媒に均一溶解可能な範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレンジグリコール等が挙げられる。

なお、オリゴアニリン誘導体の溶液中の濃度は、1～80重量%、特に1～5
20 0重量%で、コントロールが可能である。

この溶液を基材上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基材上にオリゴアニリン誘導体塗膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すればよく、通常は80～200℃で十分である。

また、本発明のオリゴアニリン誘導体薄膜を形成する際の塗布方法としてはディップコート法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り法など
25 が挙げられるが、特に限定されるものではない。

なお、得られた薄膜は酸素存在下で十分に焼成することで酸化し、キノイミン構造を形成させ、その導電率を向上させることができる。

塗布及び蒸発操作によって得られる導電性薄膜について、膜厚は特に限定され

ないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5～200nmであることが望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度の変化や塗布時の基板上溶液量変化等の方法がある。

- 本発明の導電性ワニスを使用するOLED素子の作製方法、使用材料は例えば
5 以下の通りであるが、これに限定されるものではない。

使用する電極基板は、予め洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄を行って浄化しておき、陽極基板では、使用直前にオゾン処理、酸素－プラズマ処理等の表面処理を行うことが好ましい。但し、陽極材料が有機物を主成分とする場合、表面処理は行わなくともよい。

- 10 導電性ワニスをOLED素子に使用する場合は、以下の方法を挙げることができる。

陽極基板に対して当該導電性ワニスを用いて上記の方法により電極上に導電性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着してOLED素子とする。発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

- 15 陽極材料には、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体やポリアニリン類を用いることもできる。

- 20 正孔輸送層を形成する材料としては、（トリフェニルアミン）ダイマー誘導体（TPD）、（ α -ナフチルジフェニルアミン）ダイマー（ α -NPD）、
〔（トリフェニルアミン）ダイマー〕スピロダイマー（Spiro-TAD）等のトリアリールアミン類、4, 4', 4''-トリス〔3-メチルフェニル（フェニル）アミノ〕トリフェニルアミン（m-MTDATA）、4, 4', 4''-
25 -トリス〔1-ナフチル（フェニル）アミノ〕トリフェニルアミン（1-TNATA）等のスターバーストアミン類及び5, 5''-ビス-〔4-〔ビス（4-メチルフェニル）アミノ〕フェニル〕-2, 2', 5', 2''-ターチオフェン（BMA-3T）等のオリゴチオフェン類を挙げることができる。

発光層を形成する材料としては、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム

(I I I) (Alq_3)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(I I) (Znq_2)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(I I I) ($BAIq$)及び4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ピフェニル(DPVB I)等が挙げられる。電子輸送材料あるいは正孔輸送材料と発光性ドーパントを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

電子輸送材料としては、 Alq_3 、 $BAIq$ 、DPVB I、(2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)及びシロール誘導体等が挙げられる。

発光性ドーパントとしては、キナクリドン、ルブレン、クマリン540、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン(DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(I I I) ($Ir(ppy)_3$)及び(1, 10-フェナントロリン)-トリス(4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1, 3-ジオナート)ユーロピウム(I I I) ($Eu(TTA)_3phen$)等が挙げられる。

キャリアブロック層を形成する材料としては、PBD、TAZ及びBCPが挙げられる。

電子注入層としては、酸化リチウム(Li_2O)、酸化マグネシウム(MgO)、アルミナ(Al_2O_3)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF_2)、フッ化ストロンチウム(SrF_2)、 Liq 、 $Li(acac)$ 、酢酸リチウム及び安息香酸リチウム等が挙げられる。

陰極材料としては、アルミニウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム-リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等が挙げられる。

本発明の電荷輸送性ワニスをを用いたPLED素子の作製方法は特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

上記OLED素子作製において、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成することによって本発明の導電性ワニスによって形成される導電性薄膜を含むPLED素子を作製することができる。具体的には、陽極基板に対して当該導電性ワニスを

いて上記の方法により電極上に導電性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、更に陰極電極を蒸着してPLED素子とする。

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料あるいはこれに発光性ドーパントを加えた材料に対して、溶剤を加えて溶解あるいは均一に分散し、当該導電性薄膜を形成してある電極基板に塗布した後に、溶剤の蒸発により成膜する方法が挙げられる。

発光性電荷輸送性高分子材料としては、ポリ（9，9-ジアルキルフルオレン）（PDAF）等のポリフルオレン誘導体、ポリ（2-メトキシ-5-（2'-エチルヘキソキシ）-1，4-フェニレンビニレン）（MEH-PPV）等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ（3-アルキルチオフェン）（PAT）などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール（PV Cz）等を挙げることができる。

溶剤としては、トルエン、キシレン、クロロホルム等を挙げることができ、溶解あるいは均一分散法としては攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法により溶解あるいは均一分散する方法が挙げられる。

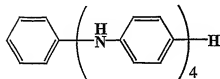
塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップコート法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り法等が挙げられる。窒素、アルゴン等の不活性ガス下で塗布することが望ましい。

溶剤の蒸発法としては、不活性ガス下あるいは真空中、オープンあるいはホットプレートでの加熱による方法を挙げることができる。

以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

〔フェニルテトラアニリンワニスの製造法〕



p-フェニレンジアミン 12.977 g をトルエン 2 リットルに溶解させ、これに脱水縮合剤であるテトラ-n-ブトキシチタン 245.05 g を溶解させ、70℃で30分溶解させた。その後、p-ヒドロキシジフェニルアミン 53.346 g を添加し、窒素雰囲気下、反応温度 100℃で24時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾物をトルエン、エーテルで順次洗浄した後、乾燥して、銀色結晶を得た。得られた結晶に対し、重量比で25倍量のジオキサン、0.2倍モルのヒドラジン1水和物を加え、反応系内を窒素置換した後、加熱還流して結晶を溶解した。得られた溶液に、トルエンを結晶に対し重量比で25倍量加えて溶液を懸濁し、加熱還流し、ジオキサンを更に重量比で10倍量加え、加熱還流して溶解し、得られた溶液を熱時濾過した。濾液から析出した固体を再結晶し、窒素雰囲気下、トルエン-ジオキサン（1：1）、エーテルで順次洗浄した後、濾取し、得られた結晶を減圧下60℃で10時間乾燥した。同様の再結晶操作をもう一度繰り返して、白色結晶 39.60 g を得た（収率 75%）。

得られた白色結晶に対し、5-スルホサリチル酸をドーパントとして用いて表 1 に示す条件でドーピングし、DMF を溶媒として、ワニスを作製した。

表 1
ワニス作製条件

Run No.	フェニルテトラアニリン	ドーパント	溶媒 DMF	濃度
	[g]	[g]	[g]	[wt%]
1	1.00	0.574	29.91	5
2	1.00	1.148	40.81	5
3	1.00	1.723	51.74	5
4	1.00	2.297	62.64	5
5	7.50	17.23	89.16	20
6	15.0	34.47	66.87	40
7	15.0	34.47	21.20	70

表 1 に記載の導電性ワニスは、窒素存在下 0℃で保存を行うと、3ヶ月経過後においても以下の濾過テストの結果、凝集物の存在は認められなかった。

表 1 の Run No. 4 に記載の導電性ワニス 8 g を用いて直径 25 mm の PTFE 製メンブレンフィルター（孔径 0.2 μm）に対する濾過時間を測定した。

結果を表 2 に示す。

比較例 1

表 1 の Run No. 4 のワニスの作製条件において、還元処理を行わないフェニルテトラアニリンを同量用い、他は同じ条件で濃度 5 重量%の導電性ワニスを
5 得た。同ワニスについて実施例 1 と同じようにして濾過時間を測定した。結果を表 2 に示す。

表 2
濾過時間

	濾過時間
実施例 1	1 5 秒
比較例 1	6 2 秒

10 表 2 に示すように、比較例 1 の還元処理しないワニスは 5 重量%濃度でパーティクルの存在が確認され、完全溶解した量が少ないことを示している。

実施例 2

表 1 の Run No. 4 に記載の導電性ワニスを使用し、40 分間オゾン洗浄を行った ITO ガラス基板上にスピコート法によって塗布後、ホットプレート
15 上 180℃で 2 時間焼成して膜厚 40 nm の導電性薄膜を得た。そのレーザー共焦点顕微鏡写真を図 1 に示す。

比較例 2

比較例 1 に記載の方法で得たワニスを使用して、実施例 2 に記載した方法で膜厚 40 nm の導電性薄膜を得た。この薄膜のレーザー共焦点顕微鏡写真を図 2 に
20 示す。図 1 と比較すると、未溶解のパーティクルにより、塗膜が不均一であることがわかる。

実施例 3

40 分間オゾン洗浄を行った ITO ガラス基板上に、表 1 の Run No. 4 に記載の導電性ワニスをスピコート法で塗布し、ホットプレート上 180℃で
25 2 時間焼成を行って 20 nm の正孔注入層を形成した。その後、該基板を真空蒸着装置内に導入し、(α -ナフチルジフェニルアミン) ダイマー (α -NPD)、

トリス（８－キノリノラートアルミニウム（ III ）（ Alq_3 ）、 LiF 、 Al を順次蒸着した。膜厚はそれぞれ 40 nm 、 60 nm 、 0.5 nm 、 100 nm とし、それぞれ $8 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の圧力となってから蒸着操作を行った。蒸着レートは LiF を除いて $0.3 \sim 0.4\text{ nm/s}$ とし、 LiF については $0.02 \sim 0.04\text{ nm/s}$ とした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。得られた有機エレクトロルミネッセンス素子の特性を表３に示し、発光面写真を図３に示す。

比較例 3

比較例 1 に記載の導電性ワニスを使用し、実施例 3 と同条件で有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子の特性を表 3 に示す。また、その発光面写真を図 4 に示す。表 3 に示すように本発明で得られた有機 EL 素子は、特性が優れており、図 3 と図 4 の発光面写真を比較すると、本発明の有機 EL 素子の発行面（図 3）が均一であることがわかる。

15

表 3

有機エレクトロルミネッセンス素子の特性

	電圧 [V]	電流密度 [mA/cm ²]	輝度 [cd/m ²]	電流効率 [cd/A]
実施例3	8.0	0.090	28.6	3.92
実施例3	10.0	0.729	199.1	4.20
比較例3	8.0	2.32	1.0	1.11
比較例3	10.0	4.74	95.3	4.11

実施例 4

（フェニルペンタアニリンワニスの製造法）

4, 4' -ジアミノジフェニルアミン硫酸塩に対し、過剰の水酸化ナトリウム水溶液中で再結晶することによって脱塩して、4, 4' -ジアミノジフェニルアミン（DADPA）を得た。得られたDADPAを用い、実施例 1 と同様の反応及び精製操作を行い、フェニルペンタアニリンを得た。フェニルペンタアニリンをDMF溶媒に溶解させ、スルホサリチル酸をドーピングした。ドーピング量及びワニス作製条件を表 4 に示す。

表 4
ワニス作製条件

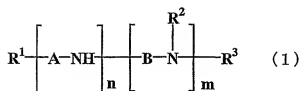
Run No.	フェニルペンタアニリン	ドーバント	溶媒 DMF	濃度
	[g]	[g]	[g]	[wt%]
1	1.00	0.476	28.04	5
2	1.00	1.953	37.11	5
3	1.00	2.429	46.15	5
4	1.00	2.905	55.20	5
5	1.00	3.381	64.24	5
6	1.00	3.381	17.52	20
7	1.00	3.381	6.57	40

表4に記載の導電性ワニスは、0℃で窒素存在下保存すると、3ヶ月経過後に
おいても実施例1に記載の濾過テストの結果、凝集物の存在は認められなかった。

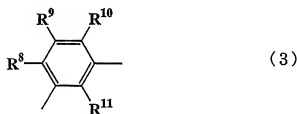
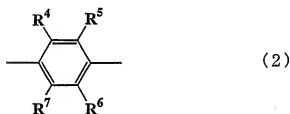
- 5 以上の実施例から認められる通り、本発明に用いられるオリゴアニリン誘導体
は合成が容易であり、これを原料の一つとして耐熱性、被膜強度、塗膜性状に優
れかつ帯電防止性或いは低電荷蓄積性を有する被膜が得られる。このようなオリ
ゴアニリン誘導体の還元体は、溶解性に優れ、オリゴアニリン誘導体をドーピン
グした本発明の有機導電性材料を高濃度で含有する導電性ワニスを得ることがで
10 き、この導電性ワニスは有機EL素子の電荷注入補助層や、キャパシタの誘電体
上への有機電極及びキャパシタ電極剤など薄膜から厚膜の有機導電層形成に用い
ることができる。

請求の範囲

1. 一般式 (1)



- 5 (式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基を示し、A及びBはそれぞれ独立して下記一般式(2)又は(3)



- 10 で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基である。 m 及び n はそれぞれ独立に1以上の正数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

- で表されるオリゴアニリン誘導体で、合成時に生成される酸化体であるキノイミ
 15 ンを還元剤で還元し、電子受容性ドーパントとで塩を形成してなる有機導電性材料。

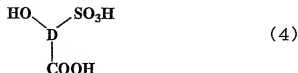
2. 一般式(1)中の R^1 及び R^2 は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基である請求の範囲第1項記載の有機導電性材

料。

3. 一般式(1)中の R^3 は、水素原子又はアリール基である請求の範囲第1項又は第2項記載の有機導電性材料。

4. ドーバントとして、一般式(4)

5



(Dはベンゼン環、ナフタレン環、アトラセン環、フェナントレン環又は複素環を示す。)

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

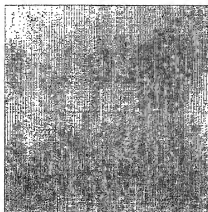
5. 請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかの請求項に記載の有機導電性材料を1~80重量%含有する導電性ワニス。

6. 請求の範囲第5項に記載の導電性ワニスを使用して作製される導電性薄膜。

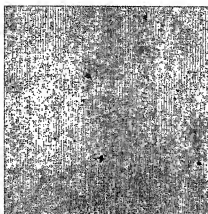
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

1/2

第1図



第2図

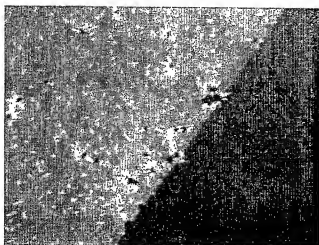


2/2

第3図



第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01B1/12, 1/20, C08G73/02, C08L79/00, C09D5/24, 7/12,
179/02, H05B33/14, 33/26, 33/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01B1/12, 1/20, C08G73/02, C08L79/00, C09D5/24, 7/12,
179/02, H05B33/14, 33/26, 33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-506497 A (International Business Machines Corp.), 08 June, 1999 (08.06.99), Full text & WO 98/5043 A1 & US 6099756 A	1-3 5-7 4
X Y A	JP 11-504982 A (International Business Machines Corp.), 11 May, 1999 (11.05.99), Full text & WO 98/5044 A1 & US 6140462 A	1-3 5-7 4
Y	JP 11-195491 A (Pioneer Electronic Corp.), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims; Par. Nos. [0023] to [0026] & US 2001/0011867 A1	5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* Later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 May, 2003 (27.05.03)	Date of mailing of the international search report 24 June, 2003 (24.06.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01796

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-160493 A (Junji KIDO et al.),	5-7
A	12 June, 2001 (12.06.01), Full text & WO 01/41513 A1 & EP 1248497 A1 & US 2002/0197494 A1	1-4
A	JP 11-322923 A (Japan Science and Technology Corp.), 26 November, 1999 (26.11.99), (Family: none)	4
A	JP 9-227675 A (Nitto Denko Corp.), 02 September, 1997 (02.09.97), (Family: none)	1-7
A	JP 3-111425 A (Kabushiki Kaisha Tomoskawa Seisakusho), 13 May, 1991 (13.05.91), (Family: none)	1-7
P,A	JP 2002-151272 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 May, 2002 (24.05.02), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B1/12, 1/20, C08G73/02, C08L79/00,
C09D5/24, 7/12, 179/02, H05B33/14, 33/26, 33/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B1/12, 1/20, C08G73/02, C08L79/00,
C09D5/24, 7/12, 179/02, H05B33/14, 33/26, 33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 11-506497 A (インターナショナル・ビジネス・ マシーニズ・コーポレーション) 1999. 06. 08, 全文 &WO 98/5043 A1&US 6099756 A	1-3 5-7 4
X Y A	JP 11-504982 A (インターナショナル・ビジネス・ マシーニズ・コーポレーション) 1999. 05. 11, 全文 &WO 98/5044 A1&US 6140462 A	1-3 5-7 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 05. 03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X 9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-195491 A (パイオニア株式会社) 1999. 07. 21, 特許請求の範囲, [0023] - [0026] & US 2001/0011867 A1	5-7
Y A	JP 2001-160493 A (城戸 淳二 外1名) 2001. 06. 12, 全文&WO 01/41513 A1 &EP 1248497 A1 &US 2002/0197494 A1	5-7 1-4
A	JP 11-322923 A (科学技術振興事業団) 1999. 11. 26 (ファミリーなし)	4
A	JP 9-227675 A (日東電工株式会社) 1997. 09. 02 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 3-111425 A (株式会社巴川製紙所) 1991. 05. 13 (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2002-151272 A (日産化学工業株式会社) 2002. 05. 24 (ファミリーなし)	1-7